

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-048805

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 10-214365

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1998

(72)Inventor : MATSUO RYUICHI
FUKAYA JUICHI

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE OR NEGATIVE ELECTRODE FOR
NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a positive electrode or a negative electrode for a nonaqueous electrolyte secondary battery, which can easily provide the nonaqueous electrolyte secondary battery which can be used suitably for a mobile power source for a portable electronic equipment, and has high capacity, improved charge and discharge characteristics and high capacity maintenance rate in long repeated use.

SOLUTION: Coating liquid comprising an active material, a binder and a solvent dispersed therein is applied as coating onto a collector. The collector is then dried up with the coated surface faced down. The binder is preferably composed of particulate resin of 0.05-100 μ m particle size, and the particulate resin is further preferably made of configuration swollen by the solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-48805
(P2000-48805A)

(13) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (特許)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 0 3
4/04		4/04	A 5 H 0 1 4
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-214365

(22) 出願日 平成10年7月29日 (1998.7.29)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 松尾 龍一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

(72) 発明者 深谷 重一

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学
工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用の正極又は負極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高い非水電解質二次電池を簡便に得ることが可能な、非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法を提供する。

【解決手段】 活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させることを特徴とする非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法であって、好ましくは、結着剤が粒径0.05~100μmの粒子状の樹脂からなり、更に好ましくは、粒子状の樹脂が溶剤により膨潤した形態からなるものである非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させることを特徴とする非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法。

【請求項 2】 結着剤が粒径 0.05～100 μm の粒子状の樹脂からなることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法。

【請求項 3】 粒子状の樹脂が溶剤により膨潤した形態からなることを特徴とする請求項 2 に記載の非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量で充放電特性に優れた非水電解質二次電池を簡便に得ることが可能な非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯型ビデオカメラや携帯型パソコン等の携帯型電子機器の普及に伴い、移動用電源としての電池の需要が急増している。さらに、このような電池に対する小型化、軽量化、高エネルギー密度化の要求は非常に高く、このような要求に対して、化学的、物理的方法により、負極活物質であるリチウムを負極活物質担持体である炭素材料に担持させたものを負極電極とし、正極活物質であるリチウムの複合酸化物を正極電極とした非水電解質二次電池が注目されている。

【0003】 その電池構造としては、限られた空間内にできるだけ多くの活物質を充填させ、重負荷による使用にも耐えるために、正極電極と負極電極とを帯状とし、帯状のセパレータを介して、その長さ方向に巻回することによって構成される渦巻式の巻回電極体構造とすることが好ましい。このような構造をとるためには、正極電極及び負極電極は、可撓性があり、薄膜状である必要がある。

【0004】 可撓性があり、薄膜状である電極を有する非水電解質二次電池としては、例えば、特開平 4-249860 号公報には、結着剤であるポリフッ化ビニリデンにより炭素材料を集電体である金属箔上に設けたものを負極電極とし、リチウムの複合酸化物をポリフッ化ビニリデンにより金属箔上に設けたものを正極電極とした非水電解質二次電池が開示されている。

【0005】 しかしながら、上記公報記載の非水電解質二次電池は、数百回以上の充放電を繰り返した場合、炭素材料又は複合酸化物が金属箔から剥離したり、電極表面にクラックが発生したりすることにより、容量が低下するので、長期の繰り返し使用は困難であった。

【0006】 この問題に対して、特開平 9-185960 号公報には、集電体面に活物質と結着剤とからなる塗工液を塗布および乾燥して活物質層を形成するに際し、

塗工液として最初に塗工する塗工液の結着剤の比率が後に塗工する塗工液の結着剤比率より大である 2 種以上の塗工液を使用して重ね塗工し、活物質層の組成をその厚さ方向に変化させる方法が提案されている。特開平 9-320569 号公報においても活物質層の組成・構造や活物質の粒径・種類を変化させて集電体と活物質層の接合を行う方法が記載されている。しかしながらこれらの方法では塗工に要する工程や活物質の設計が複雑となる。また、活物質は比重が結着剤や溶剤よりも大きいため、乾燥前および乾燥中の塗膜中で沈降を起こしやすく、集電体と活物質層の接点における結着剤の量を増やすことは困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、携帯型電子機器等の移動用電源として好適に使用することができ、高容量で充放電特性に優れ、長期の繰り返し使用においても容量維持率の高い非水電解質二次電池を簡便に得ることが可能な、非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 記載の本発明は、活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させることを特徴とする非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法である。

【0009】 請求項 2 記載の本発明は、結着剤が粒径 0.05～100 μm の粒子状の樹脂からなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法である。

【0010】 請求項 3 記載の本発明は、粒子状の樹脂が溶剤により膨潤した形態からなることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法である。本発明に用いる塗工液は、活物質と結着剤と溶剤とが分散されてなる。塗工液には必要に応じて更に導電化助剤等を加えても良い。

【0011】 正極活物質

上記活物質は正極の場合、通常、一般式 $LiMO_2$ (式中、M は、Co、Ni、Mn 及び V からなる群から選択された少なくとも 1 種を表す) や、 $Li_x MyMn_2-yO_4$ (式中、M は、Cr、Co、Ni 及び Mn からなる群から選択された少なくとも 1 種を表す。0 < x ≤ 1、0 < y ≤ 2) や、 $LiVO_5$ で表される複合酸化物が使用される。

【0012】 上記 $LiMO_2$ で表される複合酸化物としては特に限定されず、例えば、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物、リチウム・バナジウム複合酸化物等が挙げられる。 $Li_x MyMn_2-yO_4$ で表される複合酸化物としては特に限定されず、例えば、リチウム・マンガン・ク

ロム複合酸化物、リチウム・マンガン・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物等が挙げられる。

【0013】これらは単独で用いられてもよいが、2種以上が併用されてもよい。上記リチウム酸化物の2種以上が併用される場合、これらは混合物の状態でもよいが、固溶体として用いられてもよい。本発明においては、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・ニッケル複合酸化物、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物が好適に用いられる。

【0014】負極活物質

上記活物質は負極の場合、通常、結晶性又は低結晶性の炭素材料が用いられる。本発明において、上記負電極は、結晶性又は低結晶性の炭素材料と負極結着剤との混合物から作製される。上記結晶性炭素材料としては、X線回折における(002)面の面間隔が、3.7オングストローム以上のものが好ましい。3.7オングストローム未満であると、リチウムのドーピング量が少なく、炭素の単位重量あたりの電流容量が小さくなる。上記結晶性炭素材料としては特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンファイバー、ピッチコークス、ニードルコークス等のコークス等が挙げられる。

【0015】上記結晶性炭素材料は、例えば、700~3000℃程度の温度による焼成等の方法により、有機材料を炭素化することにより製造することができる。上記有機材料としては特に限定されず、例えば、フルフリルアルコール又はフルフラールのホモポリマーよりなるフラン樹脂、フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーよりなるフラン樹脂、セルロース、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル等のアクリル樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化ビニル樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン等の有機高分子化合物等が挙げられる。これらのうち、本発明においては、フルフリルアルコール又はフルフラールのホモポリマーよりなるフラン樹脂、フルフリルアルコール及びフルフラールのコポリマーよりなるフラン樹脂が好適に用いられる。

【0016】また、上記有機材料として、水素原子/炭素原子比が、0.6~0.8である石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入するための酸素架橋を施すことによって、酸素含有量10~20重量%の前駆体を得た後、この前駆体を焼成することによって得られる結晶性炭素材料も好適に用いられる。

【0017】更に、上記有機材料として、例えば、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ピリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の3員環以上の単環炭化水素化合物が互いに2個以上縮合してなる縮合環式炭化水素化合物、これらの誘導体；インドール、イソイン

ドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジン等の、3員環以上の複素単環化合物が互いに少なくとも2個以上結合するか、又は、3員環以上の複素単環化合物が1個以上の3員環以上の単環炭化水素化合物と縮合してなる縮合複素環式化合物、これらの誘導体等を用いることもできる。

【0018】上記低結晶性炭素材料としては、易黒鉛化炭素材と難黒鉛化炭素材が挙げられる。易黒鉛化炭素材は、石油・石炭から得られるタールピッチを原料として500~1000℃で熱処理をすると得られる。また、難黒鉛化性材料はフェノール樹脂等の有機化合物を焼成して炭化して得られるもので、炭素網面がランダムに積層した乱層構造を有する。これは熱処理温度を高くしても黒鉛化が進むことはなく、その層間距離は天然黒鉛よりかなり広いものである。

【0019】結着剤

上記結着剤としては、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンやポリヘキサフルオロエチレン等のフッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂、またはゴム系の樹脂、アクリレートモノマーもしくはオリゴマー又はこれらの混合物が重合して得られる単独重合体、共重合樹脂して得られる共重合体を利用できる。これらの樹脂は単独または2種類以上の混合物として使用できる。本発明における結着剤としては、上記結着剤の中でもポリアミド系樹脂の一種であるポリアミド系エラストマーが好ましく、この点については後に詳述する。

【0020】溶剤

上記溶剤としては特に限定されず、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素化合物が利用できる。これらの溶剤や液状分散剤は単独または2種類以上の混合物として使用できる。

【0021】導電化助剤

上記導電化助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等の炭素化合物、ポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子が挙げられる。

【0022】比重

上記塗工液においては、溶剤と結着剤とからなる成分の比重が活物質の比重に対し0.98倍以下であることが好ましく、より好ましくは0.95倍以下である。通常の溶剤と結着剤の組み合わせでは上記の比は0.98以下である。例えば、溶剤としてN-メチルピロリドン、結着剤としてポリアミド系エラストマー、活物質として炭素材を使用すると0.4~0.7程度である。本発明は、この性質を積極的に利用し、集電体と活物質層の界面に存在する結着剤量を多くすることにより充放電による剥離を防止し、長期使用を可能とするものである。

【0023】集電体

本発明における上記集電体としては、通常、金属箔が使用される。金属箔の材料としては特に限定されず、例えば、金、銀、銅、ニッケル、所謂ステンレス（例えばSUS）、アルミニウム等が挙げられる。上記金属箔としては、厚さが、数 μm ~数百 μm のものが好適に用いられる。

【0024】塗工条件

上記活物質と結着剤と溶剤とから塗工液を調整する方法は特に限定されず、通常、溶剤に活物質と結着剤とを添加して、遊星式攪拌装置、プラネタリーミキサー、ディスペー、サンドミル、ボールミル、ニーダー等を用いて混合、分散する。上記塗工液を上記集電体に塗工する方法は特に限定されず、ドクターブレード、ナイフコーター、アプリケーター、コンマコーター、グラビアコーター、ロールコーター、リップコーター等が利用できる。塗工液の粘度は、E型粘度計を使用して1rpmで測定した場合500~40,000cpsであることが好ましい。粘度が低すぎると下向きにするとときに塗液が垂れ易くなり、粘度が高すぎると作業性が悪くなるからである。

【0025】乾燥条件

乾燥方法は特に限定されず、熱風、赤外線、遠赤外線等が利用できる。温度は30~200℃が好ましく、50~180℃がより好ましく、80~160℃がさらに好ましい。また、必要に応じて減圧乾燥をさらに行うことができる。また、電極用塗膜を形成した後、ロールプレス機を用いて加圧プレスを行う方法等が採用されてもよい。

【0026】ポリアミド系エラストマー

本発明における結着剤としては、上記結着剤の中でもポリアミド系樹脂の一種であるポリアミド系エラストマーが柔軟性と接着性を両立させる点で好ましい。本発明において、上記ポリアミド系エラストマーとは、ポリアミド含量が5~90重量%である熱可塑性エラストマーをいい、物理的架橋を担うハードセグメントとしてのポリ

アミド、並びに、エラストマー特性を担うソフトセグメントとしてのポリエーテル及び脂肪族ポリエステルからなるブロック共重合体が好適に用いられる。

【0027】本発明で用いられるポリアミド系エラストマーの市販品としては、例えば、三菱化学社製（商品名「NOVAMID PAE」）、宇部興産社製（商品名「PAE」）、ダイセルヒュルス社製（商品名「ダイアミドPAE」）、東レ社製（商品名「ベバックス」）、大日本インキ社製（商品名「グリラックスA」）等を用いることができる。

【0028】上記ポリアミド系エラストマーとしては、下記一般式（1）で表されるジカルボン酸から選ばれる少なくとも一種及び下記一般式（2）で表されるジオールから選ばれる少なくとも一種と、還元粘度（1g/dL 98%硫酸溶液、20℃で測定）が0.5~7dL/gであるポリアミドとを反応させて得られるポリエステルアミドを用いることが好ましい。

【0029】 $\text{HOOC-R1-COOH} \cdots (1)$

式中、R1は、炭素数2~8のアルキレン基を示す。

【0030】 $\text{HO-R2-OH} \cdots (2)$

式中、R2は、炭素数2~6のアルキレン基を示す。

【0031】上記一般式（1）で表されるジカルボン酸としては、特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。

【0032】本発明においては、上記一般式（1）で表されるジカルボン酸に、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損なわない範囲で、その他の各種ジカルボン酸を適宜併用することができる。

【0033】上記一般式（2）で表されるジオールとしては、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリアミド系エラストマーの柔軟性を向上させるためには、1,2-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の分枝を有するジオールの使用が好ましい。

【0034】また、上記一般式（2）で表されるジオールに加えて、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損なわない範囲で、ジオール成分として、グリコール及びポリアルキレンオキシド等を適宜併用することができる。

【0035】上記グリコールとしては、特に限定されず、例えば、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-

1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等が挙げられる。

【0036】上記ポリアルキレンオキシドとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリヘキサメチレンオキシド等が挙げられる。

【0037】また、上記のジカルボン酸やジオールの他に、得られるポリアミド系エラストマーの物性を損わない範囲で、3官能以上のカルボン酸や3官能以上のポリオールを適宜併用することができる。

【0038】上記3官能以上のカルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が好ましく、3官能以上のポリオールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が好ましい。上記3官能以上のカルボン酸や3官能以上のポリオールの使用量は、上記ジカルボン酸とジオールとの合計量に対して、0.01~2重量%が好ましい。

【0039】上記ポリアミドとしては、ポリマー主鎖にアミド結合を有するものであって、ポリエステル成分であるジカルボン酸及びジオールに溶解し、かつ、加熱溶解できるものが好ましい。

【0040】上記ポリアミドの還元粘度は、0.5~7 dL/g (1 g/dL 9% 硫酸溶液、20℃で測定) が好ましい。0.5 dL/g 未満であると、得られるポリエステルアミドの高温での機械的強度が不足し、7 dL/g を超えると、溶解性が低下して合成が困難となる。上記ポリアミドの分子量は、1,000~60,000 が好ましく、より好ましくは2,000~50,000 である。

【0041】上記ポリアミドとしては、特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロン等の脂肪族ナイロン；イソフタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸と、メタキシリレンジアミン、2,2-ビス(パラアミノシクロヘキシル)プロパン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の芳香族、脂環族又は側鎖置換脂肪族ジアミンとを、重縮合したポリアミドなどが挙げられる。

【0042】上記ポリエステルアミド中における上記ポリアミド含量は、5~90重量%であることが好ましく、より好ましくは10~85重量%である。ポリアミド含量が、5重量%未満であると、得られるポリエステルアミドの機械的強度が不足し、90重量%を超えると、ハードセグメント含量が増大するので硬くなり、良好なゴム弾性を有するポリエステルアミドを得ることができなくなる傾向がある。

【0043】上記ポリエステルアミドは、任意の方法で

合成することができ、例えば、ポリアミドの存在下でジカルボン酸とジオールとを重合することによって得られる。この重合反応は、通常、エステル化反応及び重縮合反応からなる二段階の反応で行われる。

【0044】第一段階のエステル化反応は、上記ポリアミドをポリエステル成分の原料であるジカルボン酸とジオールとに溶解させて、透明均質な溶液の状態で行う。不均一な状態では、反応が効率よく進行しない。溶解温度は、150~230℃が好ましい。150℃未満では、溶解が困難であり、230℃を超えると、分解反応を起こす可能性がある。

【0045】第二段階の重縮合反応は、減圧下、好ましくは10mmHg以下で、温度180~260℃にて行うことが好ましい。温度が、180℃未満であると、反応速度が小さく、重合粘度が高くなるため効率的な重合が困難となり、260℃を超えると分解反応や着色が起こることがある。

【0046】上記重縮合反応においては、上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオール1, 2~3モルを仕込むのが好ましい。上記ジカルボン酸1モルに対して、上記ジオールが1, 2モル未満であると、エステル化反応が効率よく進行せず、3モルを超えると、過剰のジオール成分を用いるためコスト面で不利であり、過剰なジオール成分によってポリアミドの切断反応が起こり易くなるので、ブロック性の低下が起こり、耐熱性が低下する。

【0047】上記重縮合反応には、ポリエステルの製造時に通常用いられている触媒を使用してもよい。上記触媒としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、タングステン、錫、鉛、アンチモン、ヒ素、セリウム、ホウ素、カドミウム、マンガン、ジルコニウム等の金属；これらの有機金属化合物、有機酸塩、金属アルコキシド、金属酸化物等が挙げられる。これらは、単独で使用されてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0048】上記触媒の中でも、特に酢酸カルシウム、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、テトラプロポキシチタネート、チタン(オキシ)アセチルアセテート、二酸化ゲルマニウム、タングステン酸、三酸化アンチモン等が好適に用いられる。

【0049】結着剤の粒径

本発明においては、請求項2に記載の如く、結着剤が粒径0.05~100μmの粒子状の樹脂からなるものであるのが好ましい。結着剤が粒子状であると塗工液のチクソ性が増すことにより、塗工面を下に向けても塗工被

が垂れることが抑制される。

【0050】上記粒径は、0.05~100 μ mが好ましく、より好ましくは0.08~50 μ m、さらに好ましくは1~20 μ mである。粒径が、0.05 μ m未満の粒子では塗工液に対する垂れの抑制効果の発現が困難であり、100 μ mを超えると活物質との均一な混合が困難となるからである。上記の粒子状の樹脂は樹脂を粉碎することにより得られる他、懸濁重合、乳化重合、シート重合や樹脂の溶液から相分離させる方法によっても得られる。

【0051】結着剤の形態、溶剤

本発明においては、請求項3に記載の如く、上記粒子状の樹脂は溶剤により膨潤した形態であることが好ましい。この様な形態をとることによって、少量の結着剤で多くの活物質を結着させることができる。上記ポリアミド系エラストマーの、溶剤により膨潤したゲル粒子を調製する際に用いられる溶剤は、ポリアミド系エラストマーに対する溶解度が室温では低く、高温で高いものが好ましい。溶解度の指標としては、23℃では7%以下が好ましく、より好ましくは5%以下であり、100℃では10%以上が好ましく、より好ましくは12%以上である。

【0052】従って、用いるポリアミド系エラストマーによって適当な溶剤は異なる。上記ポリエステルアミドを用いる場合に溶解度の点で適当な溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン等の環状アミド類；N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等の直鎖状アミド類；アニソール、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類などが挙げられる。これらの溶剤は

単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。【0053】上記ポリアミド系エラストマーのゲル粒子を調製する際に、上記溶剤にポリアミド系エラストマーの高温における溶解度が低い溶剤を添加してもよい。このような高温での溶解度が低い溶剤としては、例えば、四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のケトン・エステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類などが挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、二種類以上が併用されてもよい。

【0054】上記ポリアミド系エラストマーのゲル粒子は、例えば、次のような方法で調製する。ポリアミド系エラストマーを室温における溶解度が低く、高温で高くなる溶剤に、高温で溶解させることが好ましい。溶解温度は均一溶解に必要な溶解度が得られる温度以上であ

れば特に制限はない。溶剤の沸点以上で溶解する場合は、オートクレープ等の耐圧容器を使用することが好ましい。溶解温度は、50℃であることが好ましく、より好ましく60~240℃であり、さらに好ましくは80~200℃である。

【0055】次いで、高温で得られたポリアミド系エラストマー溶液を撹拌しながら降温する。この際、撹拌しなければポリアミド系エラストマーは全体が固まったゲル状となり易く、粒状のものは得られない。また、撹拌速度によってゲル粒子の粒径を調整することができ、撹拌速度が遅いほど粒径の小さなゲル粒子となる。

【0056】また、ポリアミド系エラストマー溶液の温度を下げる速度、即ち降温速度が50℃/時間を超えると均一な降温が不可能になり、粗大化したポリアミド系エラストマーのゲル粒子が生成するため、降温速度は50℃/時間以下が好ましい。通常、室温下で冷却すると降温速度が50℃/時間を超えてしまうため、加温等を行うことによって冷却速度を制御することが好ましい。上記ゲル粒子を、例えば、直径10cmの円筒型容器内で、容器内壁とのクリアランス（内壁と撹拌羽根との最も近い部分の距離）2mmの撹拌羽根を使用して調製する場合、撹拌速度は50rpm以上が好ましく、より好ましくは80rpm以上である。

【0057】電池組立

上記負極電極、及び、上記正極電極は、シート形、角形、円筒形等の形状とし、本発明の二次電池の電極とすることができる。この場合において、負極電極は、セパレータを介して正極電極と対峙させる。たとえば、それぞれ帯状の正電極、セパレータ、負電極、セパレータを順に重ね、帯の端から巻きとり、円筒状の形状とすることができる。

【0058】その他の電池構成要素

上記セパレータは、保液性に優れた材料が用いられる。このようなものとしては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布等が挙げられる。これらは、電解液を含浸させて用いるのが好ましい。

【0059】また、本発明の非水電解質二次電池の電解液としては、有機溶媒に電解質を溶解したものが用いられる。上記有機溶媒としては特に限定されず、例えば、カーボネート類、スルホラン類、塩素化炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類等が挙げられる。具体例としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラ

ン、アセトニトリル、プロピオニトリル、等が挙げられる。これらは単独でも、2種以上を併用してもよい。

【0060】上記電解質としては特に限定されず、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBPh_4 、 LiCl 、 LiBr 、 MeSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO})_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等が挙げられる。尚、式中、Phはフェニル基を表し、Meはメチル基を表す。

【0061】(作用)本発明においては、活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させることを特徴とする。一般に活物質の比重は、結着剤や溶剤のそれよりも大きいため、塗工面を下側にして乾燥させることにより、活物質層中の活物質が集電体から離れる程多くなり、結着剤は集電体に近い程多くなり、接着性が良好になる。即ち、活物質を含む塗膜と集電体との接着が良好となり、非水電解質二次電池の製造時における集電体からの活物質の剥離を防止することができる。

【0062】従って、本発明方法によれば、高容量で充放電サイクル特性に優れ長期間の繰り返し使用が可能で、例えば、数百回程度の充放電サイクルにおいても高い容量の維持が可能な非水電解質二次電池が得られ、携帯ビデオカメラ、携帯型パソコン、携帯電話、トランシーバ、カメラ、ヘッドホンステレオ、携帯型テレビ等に好適に使用することができる。

【0063】又、請求項2記載の本発明は、結着剤が粒径0.05~100 μm の粒子状の樹脂からなることを特徴とするもので、本発明によれば、活物質層中の活物質が集電体から離れる程多くなり、結着剤は集電体に近い程多くなるという上記作用が確実に発現され、更に接着性が良好になるので、より優れた効果をもたらす。

又、請求項3記載の本発明は、粒子状の樹脂が溶剤により膨潤した形態からなることを特徴とするもので、本発明によれば、活物質層中の活物質が集電体から離れる程多くなり、結着剤は集電体に近い程多くなるという上記作用に加えて接着性が向上し、更により優れた効果をもたらす。

【0064】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(1) ポリアミド系エラストマー(A)の合成

アジピン酸146重量部、ブチレングリコール108重量部、ネオペンチルグリコール125重量部(ブチレン

グリコール/ネオペンチルグリコール=50/50(モル比)、仕込み時のアジピン酸成分/ジオール成分=1/2.4(モル比)、東洋紡績社製6-ナイロン(T850、98%硫酸中、20℃での還元粘度3.5dL/g)120重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.4重量部、及びトリリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.4重量部を加え、反応系を窒素雰囲気下、200℃に昇温した。10分後には6-ナイロンが溶解し、透明な溶液となった。

【0065】この温度で更に1時間保ってエステル化反応を行った。エステル化反応の進行は、留出する水分量を計量することにより確認した。エステル化反応進行後、20分間で240℃まで昇温し、減圧操作を行った。重合系は10分間で1mmHg以下の減圧度に至した。この状態で1時間重合反応を行った結果、透明のポリエステルアミド327重量部を得た。

【0066】(2) ポリアミド系エラストマー(B)の合成

6-ナイロンT850(東洋紡績社製)120重量部の代わりに、6-ナイロンA1050(98%硫酸中、20℃での還元粘度6.2dL/g、ユニチカ社製)400重量部を用いたこと以外は、ポリエステルアミド(A)と同様にしてポリエステルアミド607重量部を得た。

【0067】上記ポリアミド系エラストマー(A)及び(B)について、極限粘度 $[\eta]$ 、ポリアミド含量、融点及び結晶融解熱量を、下記の方法で測定し、その結果を表1に示した。

(イ) ポリアミド系エラストマーの極限粘度 $[\eta]$
ウベローデ粘度管を用いて、o-クロロフェノール中、30℃で測定した。

(ロ) ポリアミド含量(重量%)

生成アミド系エラストマーの重量に対する仕込み時のポリアミドの重量から算出した。

(ハ) 融点及び結晶融解熱量

示差走査熱量計(DSC)を用い、はじめに室温から240℃に昇温し、次に-100℃まで20℃/分の降温速度で降温した後、昇温速度10℃/分で測定を行った。

【0068】

【表1】

13

14

	ポリアミド系 エラストマー (A)	ポリアミド系 エラストマー (B)
極限粘度 (dl/g)	1.21	1.15
ポリアミド含量 (重量%)	30.7	65.9
融点(°C)	204	203
結晶融解熱量 (J/g)	31.2	43.1

【0069】 (3) ゲル状粒子分散体 (a) の調製

ポリアミド系エラストマー (A) 5重量部及びN-メチルピロリドン (以下、NMPと略記する) 95重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180℃で1時間かけてポリアミド系エラストマー (A) のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20℃/時間の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却してゲル状粒子分散体 (a) を得た。90℃から50℃にかけて溶液が濁り、ゲル状粒子 (a1) の析出が認められた。

【0070】 上記ゲル状粒子 (a1) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ、2.5μmであった。また、このゲル状粒子分散体 (a) を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オープン中で150℃で5分間乾燥したところ、厚さ10μmの均一なフィルムが得られた。

【0071】 (4) ゲル状粒子分散体 (b) の調製

ポリアミド系エラストマー (B) 5重量部及びNMP 95重量部を還流塔と攪拌装置の付いたフラスコに仕込み、窒素気流下、180℃で1.5時間かけてポリアミド系エラストマー (B) のNMP溶液を調製した。冷却速度を制御するために加温をして20℃/時の降温速度を保ちながら攪拌を行い、室温まで冷却した。100℃から60℃にかけて溶液が濁り、ゲル状粒子 (b1) の析出が認められた。次いで、遠心分離によりゲル状粒子 (b1) とゾル成分とを分離し、得られたゲル状粒子 (b1) をNMPで洗浄して、ゲル状粒子 (b1) を回収した。回収されたゲル状粒子 (b1) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ2μmであった。また、ゾル成分はポリアミド系エラストマーであることを、固形分のNMR、IRスペクトルから確認した。

【0072】 上記ゲル状粒子 (b1) 50重量部をキシレ

ン50重量部に加え、遊星式攪拌機で攪拌して、均一なゲル状粒子分散体 (b) を得た。ゲル状粒子分散体

(b) 中のゲル状粒子 (b2) の粒径を、位相差顕微鏡により測定したところ1.5μmであった。また、このゲル状粒子分散体 (b) を200μmのドクターブレードでガラス板上に塗工し、空気巡回式オープン中で100℃で5分間乾燥したところ、厚さ5μmの均一なフィルムが得られた。

【0073】 (実施例1) 天然黒鉛 (日本黒鉛社製「LB-CG」、負極活物質) の粉末95重量部、及び、ゲル状粒子分散体 (a) (電極塗膜用結着剤分散液) 100重量部を混合、分散させて、スラリー状の負電極用塗工溶液を得た。塗液の粘度は15000cpsであった (E型粘度計、23℃、1rpm)。この負電極用塗工溶液を、10cm×30cm×15μm厚の銅箔に塗布した後、塗工面を下にした状態で120℃のオープンで乾燥して溶剤を蒸発させ負電極を作製した。

【0074】 別途、炭素リチウム0.5モルと炭素コバルト1モルとを混合し、900℃の空気中で5時間焼成することによって、LiCoO₂を得た。得られたLiCoO₂ 90重量部及び電解剤としてアセチレンブラック5重量部を、ゲル状粒子分散体 (a) (電極塗膜用結着剤分散液) 100重量部に分散させ、スラリー状の正電極用塗工溶液を得た。塗液の粘度は30000cpsであった (E型粘度計、23℃、1rpm)。この正電極用塗工溶液を、10cm×30cm×15μm厚のアルミ箔に塗布した後、塗工面を下にした状態で105℃のオープンで乾燥して溶剤を蒸発させ正電極を作製した。

【0075】 微多孔性プロピレンフィルム製セパレーターに非水電解液 (プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとの等量混合物1モルに対して、リチウ

ム塩(LiPF₆) 1モルの割合で溶解したもの)を含浸させた後、このセパレーターを介して、上記負電極及び正電極を配置し試験用電池を作製した。

【0076】(実施例2) 正及び負電極用の、結着剤及び溶剤としてゲル状粒子分散体(a)に代えて、ゲル状粒子分散体(b)を使用したこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製し評価した。

【0077】(実施例3) 正及び負電極用の、結着剤及び溶剤としてゲル状粒子分散体(a)に代えて、ゲル状粒子分散体(b)を使用し、負電極及び正電極における使用量を200重量部としたこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製し評価した。

【0078】(比較例1) 正及び負電極用の、結着剤及び溶剤としてゲル状粒子分散体(a)に代えて、ポリフッ化ビニリデン(興亜化学社製「KF-1300」)のNMP溶液を使用し、塗工面を上にした状態でオープンで乾燥したこと以外は、実施例1と同様にして試験用電池を作製し評価した。上記で得られた試験用電池について、以下の項目に関する性能評価を行い、結果を表2に示した。

【0079】(1) 放電容量(Ah/kg)

試験用電池を定電圧4.2Vで5時間充電した後、1mA/cm²の定電流で終止電圧2.75Vで放電することを1サイクルとする充放電サイクルを繰り返して行い、10サイクル目の放電容量を測定した。

*

*【0080】(2) 容量維持率(%)

試験用電池を定電圧4.2Vで5時間充電した後、1mA/cm²の定電流で終止電圧2.75Vで放電することを1サイクルとする充放電サイクルを繰り返して行い、10サイクル目の放電容量と300サイクル目の放電容量とを測定し、300サイクル目と10サイクル目の比(300サイクル/10サイクル)を百分率で表した。

【0081】(3) 塗膜の接着性

10 塗工面に10×10の升目をナイフにより入れ、その上に鉛3cm、2kgのゴム製ローラーでセロハンテープをはり、セロハンテープを剥がした後の塗膜の状態と残った塗膜の数を調べた。活物質間で塗膜が破壊した状態を材料破壊、塗膜が金属箔の表面で剥がれた状態を界面剥離とした。

(4) 塗膜中の結着剤量の分布

20 塗膜を集電体から離れた側、および、集電体に接している側からそれぞれ約40μmの深さまで削りだし、結着剤を160℃のNMPで抽出し、乾燥後の重量を測定することにより塗膜中の結着剤量の分布を測定し、集電体から離れた側の結着剤の量に対する集電体に接している側の結着剤の量の比を求めた。

【0082】

【表2】

	放電容量 Ah/kg	容量 維持率 %	塗膜の接着性				結着剤量の分布	
			状 態		残存塗膜数		集電体側/集電体から離れた側	
			負極	正極	負極	正極	負極	正極
実施例1	139.9	98.0	材料破壊	材料破壊	100	100	1.5	1.3
実施例2	137.4	97.1	材料破壊	材料破壊	100	100	1.5	1.3
実施例3	138.1	98.0	材料破壊	材料破壊	100	100	1.4	1.2
比較例1	117.9	90.0	界面剥離	界面剥離	14	08	0.7	0.6

【0083】

【発明の効果】本発明の非水電解質二次電池の正極又は負極の製造方法は、活物質と結着剤と溶剤とを分散した塗工液を集電体に塗工し、塗工した面を下側にして乾燥させるので、活物質層中の活物質が集電体から離れる程多く結着剤は集電体に近い程多くなり、接着性が良好になるため、活物質を含む塗膜と集電体との接着が良好と

なり、非水電解質二次電池の製造時における集電体からの活物質の剥離を防止することができる。

【0084】従って、本発明方法によれば、高容量で充放電サイクル特性に優れ長期間の繰り返し使用が可能な非水電解質二次電池を上記の如く簡便に得ることが出来て、実用上大なる効果を奏するものである。具体的に

50

い容量の維持が可能であり、本発明により得られた正極又は及び負極からなる非水電解質二次電池は、携帯ビデオカメラ、携帯型パソコン、携帯電話、トランシーバ、

カメラ、ヘッドホンステレオ、携帯型テレビ等に好適に使用することができる。

フロントページの続き

F ターム (参考) 5H003 AA04 BA00 BA01 BA02 BA03
BB11 BB12 BC01 BD02
5H014 AA04 BB01 BB06 BB08 EE01
EE02 HH06
5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
CJ02 CJ08 CJ13 CJ22 CJ28
DJ08 EJ11 EJ12 HJ05